(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0035094
(43) 공개일자 2020년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7005669
(22) 출원일자(국제) 2018년08월13일
심사청구일자 2020년02월26일
(85) 번역문제출일자 2020년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/030240
(87) 국제공개번호 WO 2019/039346
국제공개일자 2019년02월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-161287 2017년08월24일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2
(72) 발명자
후지야마 사토코
일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤나이
스가와라 케이
일본국 치바켄 소데가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤나이
(74) 대리인
특허법인원전

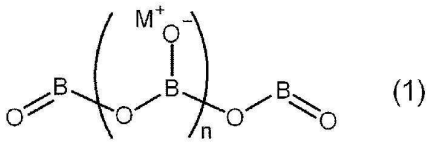
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **전지용 비수 전해액 및 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

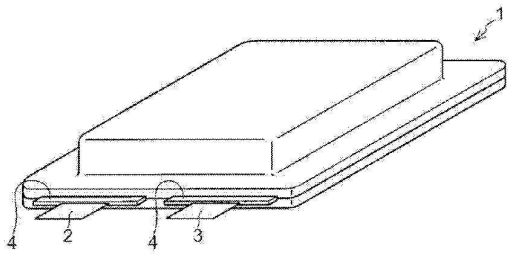
식 (1)로 나타내는 붕소 화합물로 이루어지는 첨가제 A와, 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물로 이루어지는 첨가제 B를 함유하는 전지용 비수 전해액. 식 (1) 중, n은, 1~5의 정수를 나타낸다. M^+는, Li^+ 이온 또는 H^+ 이온을 나타낸다. n이 2~5의 정수인 경우, 복수의 M^+는, 동일하거나 상이해도 된다.

대 표 도



(1)

[図1]



명 세 서

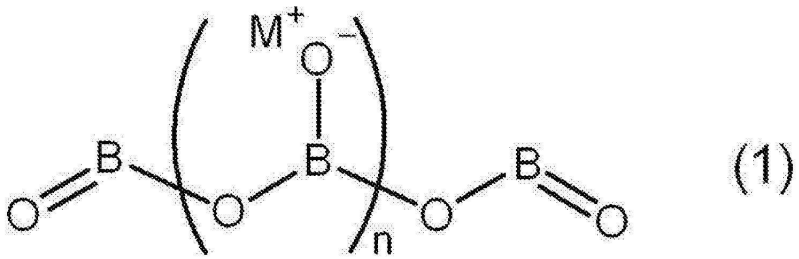
청구범위

청구항 1

하기 식 (1)로 나타내는 붕소 화합물로 이루어지는 첨가제 A와,

상기 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물로 이루어지는 첨가제 B를 함유하는 전지용 비수 전해액.

[화학식 1]



(1)

[식 (1) 중, n은, 1~5의 정수를 나타낸다. M^+는, Li^+ 이온 또는 H^+ 이온을 나타낸다. n이 2~5의 정수인 경우, 복수의 M^+는, 동일하거나 상이해도 된다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제 A를 구성하는 붕소 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 A로 하고, 상기 첨가제 B를 구성하는 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 B로 한 경우에, 환원 분해 전위 A에서 환원 분해 전위 B를 뺀 값이, 0.1V~1.5V인 전지용 비수 전해액.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 첨가제 B를 구성하는 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 B로 한 경우에, 상기 환원 분해 전위 B가, 0.5V~2.0V인 전지용 비수 전해액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가제 B가, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트 화합물, 설톤 화합물, 환상 황산에스터 화합물, 인산에스터 화합물, 옥살라토 화합물, 불소 원자로 치환된 방향족 화합물, 불소 원자로 치환된 지방족 화합물, 다이나이트릴 화합물, 불소 원자를 갖는 설포닐 화합물, 및 불소 원자를 갖는 카보네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 전지용 비수 전해액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가제 B가, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트, 1,3-프로페인설톤, 1,3-프로펜설톤, 4-메틸설포닐옥시메틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 4-프로필-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 다이플루오로인산리튬, 인산트리스트라이메틸실릴, 다이플루오로비스(옥살라토)인산리튬, 비스(옥살라토)붕산리튬, 오쏘플루오로톨루엔, (퍼플루오로헥실)에틸렌, 석시노나이트릴, 아디포나이트릴, 메테인설포닐플루오라이드, 트라이플루오로메테인설폰산리튬, 리튬비스(플루오로설포닐)이미드, 및 4-플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 전지용

비수 전해액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 식 (1) 중의 상기 M^+가, Li^+ 이온인 전지용 비수 전해액.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

전지용 비수 전해액의 전량에 대한 상기 첨가제 A의 함유량이, 0.001 질량%~10 질량%인 전지용 비수 전해액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

전지용 비수 전해액의 전량에 대한 상기 첨가제 B의 함유량이, 0.001 질량%~10 질량%인 전지용 비수 전해액.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 첨가제 A에 대한 상기 첨가제 B의 함유 질량비가, 1 초과 20 이하인 전지용 비수 전해액.

청구항 10

양극과,

금속 리튬, 리튬 함유 합금, 리튬과의 합금화가 가능한 금속 혹은 합금, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 산화물, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 천이 금속 질소화물, 및, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 탄소 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 음극 활물질로서 포함하는 음극과,

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 기재된 전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 11

제 10 항에 기재된 리튬 이차 전지를 충방전시켜 얻어진 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 전지용 비수 전해액 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 리튬 이차 전지는, 휴대전화나 노트형 PC 등의 전자 기기, 혹은 전기 자동차나 전력 저장용의 전원으로서 널리 시용되고 있다. 특히 최근에는, 하이브리드 자동차나 전기 자동차에 탑재 가능한, 고용량이고 고출력이면서 에너지 밀도가 높은 전지의 요망이 급속히 확대되고 있다.

[0003] 종래로부터, 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지(비수 전해액 이차 전지 등이라고도 불리고 있다)에 관하여, 여러가지 검토가 이루어지고 있다.

[0004] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 리튬, 또는 리튬 합금을 음극 활물질로 하고, 이산화망간을 양극 활물질로 하는 비수 전해액 전지에 있어서, 방전 용량의 대부분을 방전한 전지를 장기간 방치하여, 재차 사용하고자 한 경우나, 메모리 백업용 전원으로서 수 μA 정도의 저전류로 장기간에 걸쳐 사용한 경우에 발생하는 내부 저항의 상승을 억제하고, 양호한 전지 성능을 얻을 수 있는 비수 전해액 전지로서, 리튬 혹은 리튬 합금을 포함하는 음극, 이산화망간을 주체로 하는 양극 및 비수 전해액으로 구성되며, 그 비수 전해액이 리튬붕소 산화물을 0.01 몰/l 이상, 0.5 몰/l 이하의 비율로 포함하는 비수 전해액 전지가 개시되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에는, 양극 활물질을 불화수소산의 작용으로부터 방어하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 비

수 전해질 이차 전지로서, 비수 용매에 전해질염으로서 $LiPF_6$을 포함하는 비수 전해액을 구비한 비수 전해질 이차 전지이며, 상기 비수 전해액이 붕산리튬을 포함하는 비수 전해질 이차 전지가 개시되어 있다. 특허문헌 2에는, 양극 활물질로서, 망간산리튬을 사용하는 실시예가 개시되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 3에는, 하절기의 자동차 내와 같은 고온 환경하에서 사용하거나, 보존되거나 한 경우여도, 높은 전지 용량을 유지할 수 있는 비수 전해액 이차 전지로서, 리튬망간 복합 산화물을 양극 활물질로 하고, 리튬, 리튬합금 또는 리튬을 가역적으로 흡장, 방출하는 탄소 재료를 음극 활물질로 하고, 비수 전해액에 리튬붕소 산화물을 0.01 몰% 이상 2 몰% 이하 포함하는 비수 전해액 이차 전지가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개공보 제2000-48828호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개공보 제2005-71617호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공보 제4366724호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 비수 전해액을 사용한 전지에 대해, 전지를 보존하기 전의 초기 전지 저항을 저감시키고, 또한, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제하는 것이 요구되는 경우가 있다.

[0009] 본 개시의 목적은, 전지를 보존하기 전의 초기 전지 저항을 저감시킬 수 있고, 또한, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제할 수 있는 전지용 비수 전해액, 및, 이 전지용 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

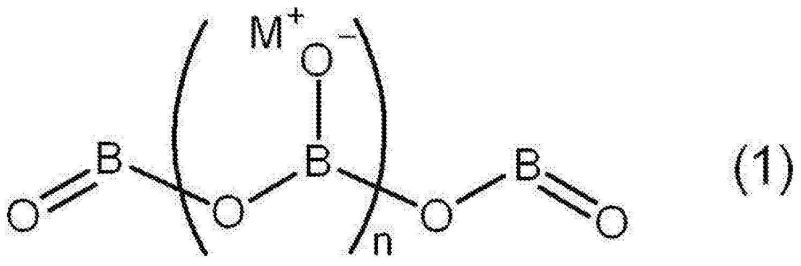
과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위한 수단에는, 이하의 양태가 포함된다.

[0011] <1> 하기 식 (1)로 나타내는 붕소 화합물로 이루어지는 첨가제 A와,

[0012] 상기 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물로 이루어지는 첨가제 B를 함유하는 전지용 비수 전해액.

화학식 1

[0013] 

(1)

[0014] 식 (1) 중, n은, 1~5의 정수를 나타낸다. M^+는, Li^+ 이온 또는 H^+ 이온을 나타낸다. n이 2~5의 정수(整數)인 경우, 복수의 M^+는, 동일하거나 상이해도 된다.

[0015] <2> 상기 첨가제 A를 구성하는 붕소 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 A로 하고, 상기 첨가제 B를 구성하는 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 B로 한 경우에, 환원 분해 전위 A에서 환원 분해 전위 B를 뺀 값이, 0.1V~1.5V인 <1>에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0016] <3> 상기 첨가제 B를 구성하는 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 B로 한 경우에, 상기 환원 분해 전위 B가, 0.5V~2.0V인 <1> 또는 <2>에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0017] <4> 상기 첨가제 B가, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트 화합물, 설톤 화합물, 환상(環狀) 황산에스터 화합물, 인산에스터 화합물, 옥살라토 화합물, 불소 원자로 치환된 방향족 화합물, 불소 원자로 치환된 지방족 화합물, 다이나이트릴 화합물, 불소 원자를 갖는 설포닐 화합물, 및 불소 원자를 갖는 카보네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 <1>~<3> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0018] <5> 상기 첨가제 B가, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트, 1,3-프로페인설톤, 1,3-프로펜설톤, 4-메틸설포닐옥시메틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 4-프로필-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 다이플루오로인산리튬, 인산트리스트라이메틸실릴, 다이플루오로비스(옥살라토)인산리튬, 비스(옥살라토)붕산리튬, 오쏘플루오로톨루엔, (퍼플루오로헥실)에틸렌, 석시노나이트릴, 아디포나이트릴, 메테인설포닐플루오라이드, 트라이플루오로메테인설폰산리튬, 리튬비스(플루오로설포닐)이미드, 및 4-플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종으로 이루어지는 <1>~<4> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0019] <6> 상기 식 (1) 중의 상기 M^+가, Li^+ 이온인 <1>~<5> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0020] <7> 전지용 비수 전해액의 전량(全量)에 대한 상기 첨가제 A의 함유량이, 0.001 질량%~10 질량%인 <1>~<6> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0021] <8> 전지용 비수 전해액의 전량에 대한 상기 첨가제 B의 함유량이, 0.001 질량%~10 질량%인 <1>~<7> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0022] <9> 상기 첨가제 A에 대한 상기 첨가제 B의 함유 질량비가, 1 초과 20 이하인 <1>~<8> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액.

[0023] <10> 양극과,

[0024] 금속 리튬, 리튬 함유 합금, 리튬과의 합금화가 가능한 금속 혹은 합금, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 산화물, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 천이 금속 질소화물, 및, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 탄소 재료로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 음극 활물질로서 포함하는 음극과,

[0025] <1>~<9> 중 어느 하나에 기재된 전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

[0026] <11> <10>에 기재된 리튬 이차 전지를 충방전시켜 얻어진 리튬 이차 전지.

발명의 효과

[0027] 본 개시에 의하면, 전지를 보존하기 전의 초기 전지 저항을 저감시킬 수 있고, 또한, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제할 수 있는 전지용 비수 전해액, 및, 이 전지용 비수 전해액을 사용한 리튬 이차 전지가 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은, 본 개시의 리튬 이차 전지의 일례인, 라미네이트형 전지의 일례를 나타내는 개략 사시도이다.

도 2는, 도 1에 나타내는 라미네이트형 전지에 수용되는 적층형 전극체의, 두께 방향의 개략 단면도이다.

도 3은, 본 개시의 리튬 이차 전지의 다른 일례인, 코인형 전지의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 명세서에 있어서, "~"을 이용하여 나타내는 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미한다.

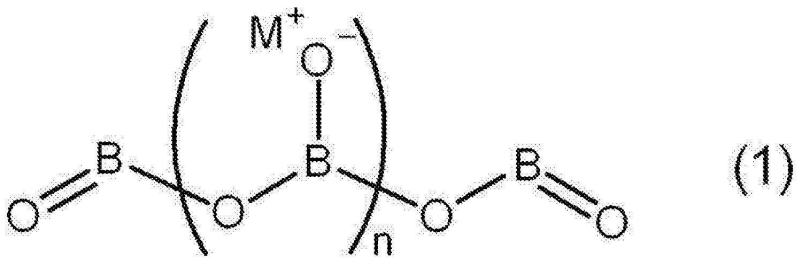
[0030] 본 명세서에 있어서, 조성물 중의 각 성분의 양은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우는, 특별히 언급하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0031] [전지용 비수 전해액]

[0032] 본 개시의 전지용 비수 전해액(이하, 간단히 "비수 전해액"이라고도 한다)은, 하기 식 (1)로 나타내는 붕소 화

합물로 이루어지는 첨가제 A와, 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물로 이루어지는 첨가제 B를 함유한다.

화학식 2

[0033] 

(1)

[0034] 식 (1) 중, n은 1~5의 정수를 나타낸다. M^+는, Li^+ 이온 또는 H^+ 이온을 나타낸다. n이 2~5의 정수인 경우, 복수의 M^+는, 동일하거나 상이해도 된다.

[0035] 본 개시의 비수 전해액에 의하면, 전지를 보존하기 전의 초기 전지 저항을 저감시킬 수 있고, 또한, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제할 수 있다. 이러한 효과가 나타나는 이유는, 명확하지는 않지만, 이하와 같이 추측된다.

[0036] 첨가제 A(즉, 식 (1)로 나타내는 붕소 화합물)는, 사이클릭 볼탐메트리(Cyclic Voltammetry)(CV)에 의한 환원 분해 전위가 높기 때문에, 전지의 충방전 시에 있어서, 음극 상에서 신속하게 분해된다고 생각된다. 그 결과, 음극 상에 첨가제 A의 분해물에 의한 저(低)저항인 피막이 형성된다고 생각된다. 본 개시의 비수 전해액은, 이러한 첨가제 A에 더하여, 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물로 이루어지는 첨가제 B를 함유한다. 이로써, 전지의 충방전 시에 있어서, 우선, 음극 상에 첨가제 A의 분해물에 의한 피막이 신속하게 형성되고, 이어서, 이 피막을, 첨가제 B의 분해물이 보강됨으로써, 음극 상에, 저저항이면서 동시에 내구성이 우수한 피막이 형성된다고 생각된다. 음극 상에 형성된, 저저항이면서 동시에 내구성이 우수한 피막에 의해, 초기의 전지 저항을 저감시키는 효과, 및, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제하는 효과가 초래된다고 추측된다.

[0037] 본 개시의 비수 전해액에 대해, 상기 특허문헌 1(일본 특허공개공보 제2000-48828호), 상기 특허문헌 2(일본 특허공개공보 제2005-71617호), 및 상기 특허문헌 3(일본 특허공보 제4366724호)에는, 첨가제 A의 범위에 포함되는 사붕산리튬($Li_2B_4O_7$)을 포함하는 비수 전해액이 개시되어 있다. 특허문헌 1의 단락 0018~0023, 특허문헌 2의 단락 0005, 및 특허문헌 3의 단락 0012에는, 비수 전해액에 함유되는 사붕산리튬이, 양극으로부터의 망간 이온의 용출, 또는, 용출된 망간 이온의 음극에 있어서의 석출을 억제하는 것이 개시되어 있고, 이들 메커니즘에 의해, 발명의 효과가 발휘되는 것이 개시되어 있다.

[0038] 이들 특허문헌 1~3에 기재된 비수 전해액에 대해, 본 개시의 비수 전해액에서는, 첨가제 A와 첨가제 B의 조합에 의해, 이들 특허문헌 1~3에 기재된 메커니즘과는 전혀 상이한 전술한 메커니즘에 의해, 초기 전지 저항을 저감시키고, 또한, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제하는 효과가 발휘된다고 생각된다.

[0039] 본 명세서에 있어서, 첨가제의 환원 분해 전위는, 사이클릭 볼탐메트리(CV)에 의해, 이하의 방법에 의해서 측정된 값을 의미한다.

[0040] 우선, 이하와 같이 하여, 샘플 용액을 조제한다.

[0041] 비수 용매로서, 에틸렌카보네이트(EC)와 다이메틸카보네이트(DMC)와 메틸에틸카보네이트(EMC)를 각각 34:33:33(질량비)의 비율로 혼합하여, 혼합 용매를 얻는다. 얻어진 혼합 용매 중에, 전해질인 $LiPF_6$을, 최종적으로 조제되는 샘플 용액 중에 있어서의 전해질 농도가 1 몰/리터가 되도록 용해시킨다. 얻어진 용액에 대해, 환원 분해 전위의 측정 대상으로서의 첨가제를, 최종적으로 조제되는 샘플 용액 중에 있어서의 첨가제 농도가 0.5 질량%가 되도록 첨가함으로써, 샘플 용액을 얻는다.

[0042] 다음으로, 사이클릭 볼탐메트리(CV)로서 ALS 전기 화학 애널라이저(BAS사)를 사용하고, 상기 샘플 용액에, 작용극(WE)으로서의 흑연 전극과, 대극(對極)(CE)으로서의 Li 금속 전극과, 참조극(RE)으로서의 Li 금속 전극을 침

지시킨 상태에서, 전극 전위를 3V에서 0V까지, 소인(掃引) 속도 1 mV/sec로 소인한다. 이 동안에, 0.1 mA의 전류(즉, 첨가제의 환원 분해에 수반되는 전류)가 흘렀을 때의 전극 전위를, 첨가제의 환원 분해 전위로 한다.

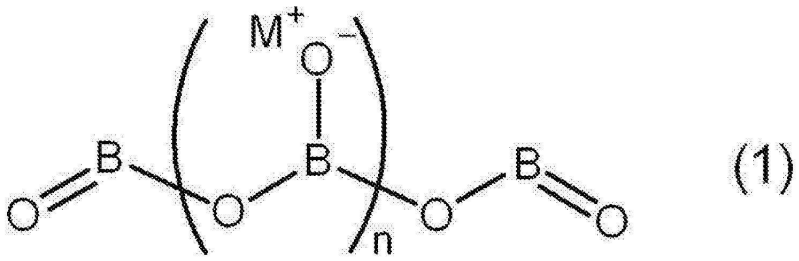
[0043] 이하, 첨가제 A 및 첨가제 B에 대해 설명한다.

[0044] <첨가제 A>

[0045] 본 개시의 비수 전해액은, 하기 식 (1)로 나타내는 붕소 화합물로 이루어지는 첨가제 A를 함유한다.

[0046] 본 개시의 비수 전해액에 함유되는 첨가제 A는, 1종 이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

화학식 3

[0047] 

(1)

[0048] 식 (1) 중, n은 1~5의 정수를 나타낸다. M^+는, Li^+ 이온 또는 H^+ 이온을 나타낸다. n이 2~5의 정수인 경우, 복수의 M^+는, 동일하거나 상이해도 된다.

[0049] 식 (1) 중, n으로서는, 1~3의 정수가 바람직하고, 2가 특히 바람직하다.

[0050] 식 (1) 중, M^+로서는, Li^+ 이온이 특히 바람직하다.

[0051] 식 (1)로 나타내는 붕소 화합물로는,

[0052] 삼붕산리튬(환원 분해 전위 2.1V, n이 1이며, M^+가 Li^+ 이온인 화합물),

[0053] 사붕산리튬(환원 분해 전위 2.1V, n이 2이며, 2개의 M^+가 Li^+ 이온인 화합물),

[0054] 오붕산리튬(환원 분해 전위 2.2V, n이 3이며, 3개의 M^+가 Li^+ 이온인 화합물),

[0055] 육붕산리튬(환원 분해 전위 2.2V, n이 4이며, 4개의 M^+가 Li^+ 이온인 화합물),

[0056] 칠붕산리튬(환원 분해 전위 2.3V, n이 5이며, 5개의 M^+가 Li^+ 이온인 화합물),

[0057] 등을 들 수 있다.

[0058] 식 (1)로 나타내는 붕소 화합물로는, 환원 분해 전위가 2.0V~2.5V의 범위 내인 붕소 화합물이 바람직하다.

[0059] 본 개시의 비수 전해액의 전량에 대한 첨가제 A의 함유량(2종 이상인 경우에는 총함유량)으로는, 0.001 질량%~10 질량%가 바람직하고, 0.005 질량%~5 질량%가 보다 바람직하고, 0.01 질량%~1 질량%가 더 바람직하고, 0.01 질량%~0.5 질량%가 특히 바람직하다.

[0060] <첨가제 B>

[0061] 본 개시의 비수 전해액은, 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물로 이루어지는 첨가제 B를 함유한다.

[0062] 첨가제 B로서는, 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물이면 되며, 특별히 제한은 없다. 첨가제 B가, 첨가제 A보다도 환원 분해 전위가 낮은 화합물인 한, 최초로 형성되는 첨가제 A의 분해물에 의한 피막이 첨가제 B의 분해물에 의해 보강되어, 저저항(低抵抗)이면서 내구성이 우수한 피막이 형성된다. 그 결과, 초기의 전지 저항을 저감시키고, 또한, 보존에 의한 전지 저항의 상승을 억제하는 효과가 발휘된다.

[0063] 비수 전해액에 함유되는 첨가제 B는, 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0064] 첨가제 A를 구성하는 붕소 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 A로 하고, 첨가제 B를 구성하는 화합물의 환원 분해 전위의 절대치를 환원 분해 전위 B로 한 경우에, 환원 분해 전위 A에서 환원 분해 전위 B를 뺀 값(즉, 환원 분해 전위 A-환원 분해 전위 B)은, 0 초과이면 되지만, 0.1V~1.5V인 것이 바람직하고, 0.2V~1.3V인 것이 보다 바람직하고, 0.3V~1.2V인 것이 특히 바람직하다.

[0065] 또한, 상기 환원 분해 전위 B는, 0.5V~2.0V인 것이 바람직하고, 0.9V~1.8V인 것이 보다 바람직하다.

[0066] 첨가제 B는, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트 화합물, 설톤 화합물, 환상 황산에스터 화합물, 인산에스터 화합물, 옥살라토 화합물, 불소 원자로 치환된 방향족 화합물, 불소 원자로 치환된 지방족 화합물, 다이나이트릴 화합물, 불소 원자를 갖는 설포닐 화합물, 및 불소 원자를 갖는 카보네이트 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 또한, 첨가제 B로는, 분자량 1000 이하의 화합물이 바람직하고, 분자량 500 이하의 화합물이 보다 바람직하다.

[0068] (탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트 화합물)

[0069] 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트 화합물로는, 메틸바이닐카보네이트, 에틸바이닐카보네이트, 다이바이닐카보네이트, 메틸프로피닐카보네이트, 에틸프로피닐카보네이트, 다이프로피닐카보네이트, 메틸페닐카보네이트, 에틸페닐카보네이트, 다이페닐카보네이트 등의 쇄상(鎖狀) 카보네이트류; 바이닐렌카보네이트, 메틸바이닐렌카보네이트, 4,4-다이메틸바이닐렌카보네이트, 4,5-다이메틸바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트, 4,4-다이바이닐에틸렌카보네이트, 4,5-다이바이닐에틸렌카보네이트, 에티닐에틸렌카보네이트, 4,4-다이에티닐에틸렌카보네이트, 4,5-다이에티닐에틸렌카보네이트, 프로피닐에틸렌카보네이트, 4,4-다이프로피닐에틸렌카보네이트, 4,5-다이프로피닐에틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트류; 등을 들 수 있다.

[0070] 이들 화합물 중, 바람직하게는, 메틸페닐카보네이트, 에틸페닐카보네이트, 다이페닐카보네이트, 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트, 4,4-다이바이닐에틸렌카보네이트, 4,5-다이바이닐에틸렌카보네이트이며, 보다 바람직하게는, 바이닐렌카보네이트(환원 분해 전위 1.1V), 바이닐에틸렌카보네이트(환원 분해 전위 1.0V)이며, 특히 바람직하게는 바이닐렌카보네이트이다.

[0071] (설톤 화합물)

[0072] 설톤 화합물로는, 1,3-프로페인설톤, 1,4-뷰테인설톤, 1,3-프로펜설톤, 1-메틸-1,3-프로펜설톤, 2-메틸-1,3-프로펜설톤, 3-메틸-1,3-프로펜설톤 등을 들 수 있다.

[0073] 이들 화합물 중, 바람직하게는, 1,3-프로페인설톤(환원 분해 전위 1.2V), 1,3-프로펜설톤(환원 분해 전위 1.4V)이며, 특히 바람직하게는 1,3-프로펜설톤(환원 분해 전위 1.4V)이다.

[0074] (환상 황산에스터 화합물)

[0075] 환상 황산에스터 화합물로는,

[0076] 카테콜설페이트,

[0077] 1,2-사이클로헥실설페이트,

[0078] 2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0079] 4-메틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0080] 4-에틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0081] 4-프로필-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0082] 4-뷰틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0083] 4-펜틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0084] 4-헥실-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0085] 4-메틸설포닐옥시메틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0086] 4-에틸설포닐옥시메틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인,

[0087] 비스((2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인-4-일)메틸)설페이트,

[0088] 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인) 등을 들 수 있다.

[0089] 이들 화합물 중 바람직하게는, 4-메틸설포닐옥시메틸-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인(환원 분해 전위 1.3V), 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인)(환원 분해 전위 1.2V), 4-프로필-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인(환원 분해 전위 1.4V)이며, 특히 바람직하게는 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인)(환원 분해 전위 1.2V)이다.

[0090] 환상 황산에스터 화합물에 관하여는, 국제공개 제2012/053644호를 참조해도 된다.

[0091] (인산에스터 화합물)

[0092] 인산에스터 화합물로는, 다이플루오로인산리튬, 모노플루오로인산리튬, 인산트리스트라이메틸실릴, 인산다이메틸트라이메틸실릴, 인산메틸다이트라이메틸실릴, 인산트라이메틸, 인산트리스트라이에틸실릴, 인산트라이에틸, 인산트라이옥틸 등을 들 수 있다.

[0093] 이들 화합물 중, 바람직하게는, 다이플루오로인산리튬(환원 분해 전위 1.1V), 인산트리스트라이메틸실릴(환원 분해 전위 0.9V)이다.

[0094] 또한, 여기서 말하는 인산에스터 화합물의 개념에는, 후술하는 옥살라토 화합물인 인산에스터 화합물은 포함되지 않는다. 옥살라토 화합물인 인산에스터 화합물은, 옥살라토 화합물의 개념에 포함된다.

[0095] (옥살라토 화합물)

[0096] 옥살라토 화합물로는, 다이플루오로비스(옥살라토)인산리튬, 테트라플루오로(옥살라토)인산리튬, 트리스(옥살라토)인산리튬, 다이플루오로(옥살라토)붕산리튬, 비스(옥살라토)붕산리튬 등을 들 수 있다.

[0097] 이들 화합물 중 바람직하게는, 다이플루오로비스(옥살라토)인산리튬(환원 분해 전위 2.0V), 비스(옥살라토)붕산리튬(환원 분해 전위 1.8V)이며, 특히 바람직하게는 비스(옥살라토)붕산리튬(환원 분해 전위 1.8V)이다.

[0098] (불소 원자로 치환된 방향족 화합물)

[0099] 불소 원자로 치환된 방향족 화합물로는, 적어도 불소 원자 1개에 의해 치환된 벤젠이 바람직하다. 여기서, 적어도 불소 원자 1개에 의해 치환된 벤젠은, 불소 원자 2개 이상에 의해 치환되어 있어도 되고, 불소 원자 이외의 치환기에 의해 치환되어 있어도 된다.

[0100] 불소 원자로 치환된 방향족 화합물로는, 오쏘플루오로톨루엔, 메타플루오로톨루엔, 파라플루오로톨루엔, 다이플루오로톨루엔, 트라이플루오로톨루엔, 테트라플루오로톨루엔, 펜타플루오로톨루엔, 플루오로벤젠, 오쏘다이플루오로벤젠, 메타다이플루오로벤젠, 파라다이플루오로벤젠, 1-플루오로-4-t-뷰틸벤젠, 2-플루오로바이페닐, 플루오로사이클로헥실벤젠(예를 들어, 1-플루오로-2-사이클로헥실벤젠, 1-플루오로-3-사이클로헥실벤젠, 1-플루오로-4-사이클로헥실벤젠), 2,4-다이플루오로아니솔, 2,5-다이플루오로아니솔, 2,6-다이플루오로아니솔, 3,5-다이플루오로아니솔 등을 들 수 있다.

[0101] 이들 화합물 중, 바람직하게는 오쏘플루오로톨루엔, 메타플루오로톨루엔, 파라플루오로톨루엔이며, 보다 바람직하게는, 오쏘플루오로톨루엔(환원 분해 전위 1.5V)이다.

[0102] (불소 원자로 치환된 지방족 화합물)

[0103] 불소 원자로 치환된 지방족 화합물로는, 불화알켄이 바람직하다. 여기서, 불화알켄이란, 적어도 1개의 불소 원자에 의해 치환된 알켄을 의미한다.

[0104] 불화알켄으로는, 탄소수 3~15의 불화알켄이 보다 바람직하다.

[0105] 불화알켄으로는, 탄소수 1~12의 불화알킬기에 의해 치환된 에틸렌이 바람직하다. 여기서, 불화알킬기란, 적어도 1개의 불소 원자에 의해 치환된 알킬기를 의미한다.

[0106] 불화알켄으로는, (퍼플루오로메틸)에틸렌, (퍼플루오로에틸)에틸렌, (퍼플루오로프로필)에틸렌, (퍼플루오로뷰틸)에틸렌, (퍼플루오로펜틸)에틸렌, (퍼플루오로헥실)에틸렌, (퍼플루오로헵틸)에틸렌, (퍼플루오로옥틸)에틸렌, (퍼플루오로노닐)에틸렌, (퍼플루오로데실)에틸렌, (퍼플루오로운데실)에틸렌, (퍼플루오로도데실)에틸렌 등을 들 수 있다.

[0107] 이들 화합물 중, 바람직하게는 (퍼플루오로헥실)에틸렌(환원 분해 전위 1.2V)이다.

[0108] (다이나이트릴 화합물)

[0109] 다이나이트릴 화합물로는, 탄소수 2~10의 다이나이트릴 화합물이 바람직하다.

[0110] 다이나이트릴 화합물로는, 말로노나이트릴, 석시노나이트릴, 글루타로나이트릴, 아디포나이트릴, 피메로나이트릴, 스베로나이트릴, 아젤라나이트릴, 세바코나이트릴, 운데칸다이나이트릴, 도데칸다이나이트릴, 메틸말로노나이트릴, 에틸말로노나이트릴, 아이소프로필말로노나이트릴, tert-뷰틸말로노나이트릴, 메틸석시노나이트릴, 2,2-다이메틸석시노나이트릴, 2,3-다이메틸석시노나이트릴, 트라이메틸석시노나이트릴, 테트라메틸석시노나이트릴, 3,3'-옥시다이프로피오나이트릴, 3,3'-싸이오다이프로피오나이트릴, 3,3'-(에틸렌다이옥시)다이프로피오나이트릴, 3,3'-(에틸렌다이싸이오)다이프로피오나이트릴, 1,2-벤조다이나이트릴, 1,3-벤조다이나이트릴, 1,4-벤조다이나이트릴, 1,2-다이사이아노사이클로뷰테인, 1,1-다이사이아노에틸아세테이트, 2,3-다이사이아노하이드로퀴논, 4,5-다이사이아노이미다졸, 2,4-다이사이아노-3-메틸글루타아마이드, 9-다이사이아노메틸렌-2,4,7-트라이나이트로플루오렌, 2,6-다이사이아노톨루엔 등을 들 수 있다.

[0111] 이들 화합물 중, 바람직하게는 석시노나이트릴(환원 분해 전위 1.2V) 또는 아디포나이트릴(환원 분해 전위 1.2V)이다.

[0112] (불소 원자를 갖는 설포닐 화합물)

[0113] 불소 원자를 갖는 설포닐 화합물로는, 설포닐플루오라이드 화합물, 불화알킬설폰산리튬 화합물, 비스(플루오로설포닐)이미드 화합물 등을 들 수 있다.

[0114] 설포닐플루오라이드 화합물로는, 메테인설포닐플루오라이드, 에테인설포닐플루오라이드, 프로페인설포닐플루오라이드, 2-프로페인설포닐플루오라이드, 뷰테인설포닐플루오라이드, 2-뷰테인설포닐플루오라이드, 헥세인설포닐플루오라이드, 트라이플루오로메테인설포닐플루오라이드, 퍼플루오로에테인설포닐플루오라이드, 퍼플루오로프로페인설포닐플루오라이드, 퍼플루오로뷰테인설포닐플루오라이드, 에텐설포닐플루오라이드, 1-프로펜-1-설포닐플루오라이드, 2-프로펜-1-설포닐플루오라이드 등을 들 수 있다.

[0115] 이들 화합물 중, 메테인설포닐플루오라이드, 에테인설포닐플루오라이드, 프로페인설포닐플루오라이드, 2-프로페인설포닐플루오라이드, 뷰테인설포닐플루오라이드, 2-뷰테인설포닐플루오라이드, 헥세인설포닐플루오라이드, 트라이플루오로메테인설포닐플루오라이드, 퍼플루오로에테인설포닐플루오라이드, 퍼플루오로프로페인설포닐플루오라이드, 또는 퍼플루오로뷰테인설포닐플루오라이드가 바람직하고,

[0116] 메테인설포닐플루오라이드, 에테인설포닐플루오라이드, 프로페인설포닐플루오라이드, 2-프로페인설포닐플루오라이드, 뷰테인설포닐플루오라이드, 2-뷰테인설포닐플루오라이드, 또는 헥세인설포닐플루오라이드가 보다 바람직하고,

[0117] 메테인설포닐플루오라이드, 에테인설포닐플루오라이드, 또는 프로페인설포닐플루오라이드가 더 바람직하고,

[0118] 메테인설포닐플루오라이드(환원 분해 전위 1.3V)가 특히 바람직하다.

[0119] 불화알킬설폰산리튬화합물로는, 트라이플루오로메테인설폰산리튬, 펜타플루오로에테인설폰산리튬을 들 수 있다.

[0120] 이들 화합물 중, 바람직하게는 트라이플루오로메테인설폰산리튬(환원 분해 전위 1.3V)이다.

[0121] 비스(플루오로설포닐)이미드 화합물로는, 리튬비스(플루오로설포닐)이미드를 들 수 있다. 이 화합물은, 환원 분해 전위가 1.4V이다.

[0122] (불소 원자를 갖는 카보네이트 화합물)

[0123] 불소 원자를 갖는 카보네이트 화합물로는, 메틸트라이플루오로메틸카보네이트, 에틸트라이플루오로메틸카보네이트, 비스(트라이플루오로메틸)카보네이트, 메틸(2,2,2-트라이플루오로에틸)카보네이트, 에틸(2,2,2-트라이플루오로에틸)카보네이트, 비스(2,2,2-트라이플루오로에틸)카보네이트 등의 쇄상 카보네이트류; 4-플루오로에틸렌카보네이트, 4,4-다이플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-다이플루오로에틸렌카보네이트, 4-트라이플루오로메틸에틸렌카보네이트 등의 환상 카보네이트류; 등을 들 수 있다.

[0124] 이들 화합물 중, 바람직하게는, 4-플루오로에틸렌카보네이트(환원 분해 전위 1.3V)이다.

[0125] 첨가제 B는,

[0126] 바이닐렌카보네이트, 바이닐에틸렌카보네이트, 1,3-프로페인설톤, 1,3-프로펜설톤, 4-메틸설포닐옥시메틸-

2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인), 4-프로필-2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인, 다이플루오로인산리튬, 인산트리스트라이메틸실릴, 다이플루오로비스(옥살라토)인산리튬, 비스(옥살라토)붕산리튬, 오쏘플루오로톨루엔, (퍼플루오로헥실)에틸렌, 석시노나이트릴, 아디포나이트릴, 메테인설포닐플루오라이드, 트라이플루오로메테인설폰산리튬, 리튬비스(플루오로설포닐)이미드, 및 4-플루오로에틸렌카보네이트로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 더 바람직하고, 바이닐렌카보네이트, 1,3-프로펜설톤, 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인), 다이플루오로인산리튬, 인산트리스트라이메틸실릴, 및 비스(옥살라토)붕산리튬으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 특히 바람직하다.

[0127] 본 개시의 비수 전해액의 전량에 대한 첨가제 B의 함유량(2종 이상인 경우에는 총함유량)으로는, 0.001 질량%~10 질량%가 바람직하고, 0.05 질량%~5 질량%가 보다 바람직하고, 0.1 질량%~4 질량%가 더 바람직하고, 0.1 질량%~2 질량%가 더 바람직하고, 0.1 질량%~1 질량%가 특히 바람직하다.

[0128] 본 개시의 비수 전해액에 있어서, 첨가제 A에 대한 첨가제 B의 함유 질량비 (즉, 비[첨가제 B의 함유 질량/첨가제 A의 함유 질량])는, 1 초과 20 이하가 바람직하고, 1.2~15가 보다 바람직하고, 1.4~10이 특히 바람직하다.

[0129] 다음으로, 비수 전해액의 다른 성분에 관하여 설명한다. 비수 전해액은, 일반적으로는, 전해질과 비수 용매를 함유한다.

[0130] (비수 용매)

[0131] 비수 전해액은, 일반적으로, 비수 용매를 함유한다.

[0132] 비수 용매로서는, 여러 가지 공지된 것을 적절히 선택할 수 있지만, 환상의 비프로톤성 용매 및 쇄상의 비프로톤성 용매에서 선택되는 적어도 한 쪽을 사용하는 것이 바람직하다.

[0133] 전지의 안전성 향상을 위해, 용매의 인화점 향상을 지향하는 경우는, 비수 용매로서 환상의 비프로톤성 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

[0134] (환상의 비프로톤성 용매)

[0135] 환상의 비프로톤성 용매로는, 환상 카보네이트, 환상 카복실산에스터, 환상 설폰, 환상 에터를 사용할 수 있다.

[0136] 환상의 비프로톤성 용매는 단독으로 사용해도 되고, 복수종 혼합하여 사용해도 된다.

[0137] 환상의 비프로톤성 용매의 비수 용매 중의 혼합 비율은, 10 질량%~100 질량%, 더 바람직하게는 20 질량%~90 질량%, 특히 바람직하게는 30 질량%~80 질량%이다. 이와 같은 비율로 함으로써, 전지의 충방전 특성에 관련되는 전해액의 전도도를 높일 수 있다.

[0138] 환상 카보네이트의 예로서 구체적으로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 1,2-뷰틸렌카보네이트, 2,3-뷰틸렌카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌카보네이트 등을 들 수 있다. 이들 중, 유전율이 높은 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트가 적합하게 사용된다. 음극 활물질에 흑연을 사용한 전지의 경우는, 에틸렌카보네이트가 보다 바람직하다. 또한, 이들 환상 카보네이트는 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0139] 환상 카복실산에스터로서, 구체적으로는 γ-뷰티로락톤, δ-발레로락톤, 혹은 메틸γ-뷰티로락톤, 에틸γ-뷰티로락톤, 에틸δ-발레로락톤 등의 알킬 치환체 등을 예시할 수 있다.

[0140] 환상 카복실산에스터는, 증기압이 낮고, 점도가 낮고, 또한 유전율이 높아,전해액의 인화점과 전해질의 해리도를 저하시키지 않고 전해액의 점도를 내릴 수 있다. 이 때문에, 전해액의 인화성을 높이는 일 없이 전지의 방전 특성에 관련되는 지표인 전해액의 전도도를 높일 수 있다는 특징을 가지므로, 용매의 인화점 향상을 지향하는 경우는, 상기 환상의 비프로톤성 용매로서 환상 카복실산에스터를 사용하는 것이 바람직하다. γ-뷰티로락톤이 가장 바람직하다.

[0141] 또한, 환상 카복실산에스터는, 다른 환상의 비프로톤성 용매와 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 환상 카복실산에스터와, 환상 카보네이트 및/또는 쇄상 카보네이트의 혼합물을 들 수 있다.

[0142] 환상 카복실산에스터와 환상 카보네이트 및/또는 쇄상 카보네이트의 조합의 예로서, 구체적으로는, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 프로필렌카보네이트, γ-뷰티로락톤과 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 프로필렌카보네

이트와 메틸에틸카보네이트, γ-뷰티로 락톤과 프로필렌카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, γ-뷰티로락톤과 설포란, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 설포란, γ-뷰티로락톤과 프로필렌카보네이트와 설포란, γ-뷰티로락톤과 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 설포란, γ-뷰티로락톤과 설포란과 다이메틸카보네이트 등을 들 수있다.

[0143] 환상 설폰의 예로서는, 설포란, 2-메틸설포란, 3-메틸설포란, 다이메틸설폰, 다이에틸설폰, 다이프로필설폰, 메틸에틸설폰, 메틸프로필설폰 등을 들 수 있다.

[0144] 환상 에터의 예로서 다이옥솔란을 들 수 있다.

[0145] (쇄상의 비프로톤성 용매)

[0146] 쇄상의 비프로톤성 용매로는, 쇄상 카보네이트, 쇄상 카복실산에스터, 쇄상 에터, 쇄상 인산에스터 등을 사용할 수 있다.

[0147] 쇄상의 비프로톤성 용매의 비수 용매 중의 혼합 비율은, 10 질량%~100 질량%, 더 바람직하게는 20 질량%~90질량%, 특히 바람직하게는 30 질량%~80 질량%이다.

[0148] 쇄상 카보네이트로서 구체적으로는, 다이메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 다이에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸아이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 다이프로필카보네이트, 메틸뷰틸카보네이트, 에틸뷰틸카보네이트, 다이뷰틸카보네이트, 메틸펜틸카보네이트, 에틸펜틸카보네이트, 다이펜틸카보네이트, 메틸헵틸카보네이트, 에틸헵틸카보네이트, 다이헵틸카보네이트, 메틸헥실카보네이트, 에틸헥실카보네이트, 다이헥실카보네이트, 메틸옥틸카보네이트, 에틸옥틸카보네이트, 다이옥틸카보네이트, 메틸트라이플루오로에틸카보네이트 등을 들 수 있다. 이들 쇄상 카보네이트는 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0149] 쇄상 카복실산에스터로서 구체적으로는, 피발산메틸 등을 들 수 있다.

[0150] 쇄상 에터로서 구체적으로는, 다이메톡시에테인 등을 들 수 있다.

[0151] 쇄상 인산에스터로서 구체적으로는, 인산트라이메틸 등을 들 수 있다.

[0152] (용매의 조합)

[0153] 본 개시의 비수 전해액에 함유되는 비수 용매는, 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0154] 또한, 환상의 비프로톤성 용매만을 1종류 또는 복수 종류 사용해도, 쇄상의 비프로톤성 용매만을 1종류 또는 복수 종류 사용해도, 또는 환상의 비프로톤성 용매 및 쇄상의 프로톤성 용매를 혼합하여 사용해도 된다. 전지의 부하 특성, 저온 특성의 향상을 특히 의도한 경우는, 비수 용매로서 환상의 비프로톤성 용매와 쇄상의 비프로톤성 용매를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.

[0155] 또한, 전해액의 전기 화학적 안정성에서, 환상의 비프로톤성 용매에는 환상 카보네이트를, 쇄상의 비프로톤성 용매에는 쇄상 카보네이트를 적용하는 것이 가장 바람직하다. 또한, 환상 카복실산에스터와 환상 카보네이트 및/또는 쇄상 카보네이트의 조합에 의해서도 전지의 충방전 특성에 관련되는 전해액의 전도도를 높일 수 있다.

[0156] 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트의 조합으로서, 구체적으로는, 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 다이에틸카보네이트, 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트, 프로필렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트, 프로필렌카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 다이메

틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트와 프로필렌카보네이트와 다이메틸카보네이트와 메틸에틸카보네이트와 다이에틸카보네이트 등을 들 수 있다.

[0157] 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트의 혼합 비율은, 질량비로 나타내어, 환상 카보네이트:쇄상 카보네이트가, 5:95~80:20, 더 바람직하게는 10:90~70:30, 특히 바람직하게는 15:85~55:45이다. 이와 같은 비율로 함으로써, 전해액의 점도 상승을 억제하여, 전해질의 해리도를 높일 수 있기 때문에, 전지의 충방전 특성에 관련되는 전해액의 전도도를 높일 수 있다. 또한, 전해질의 용해도를 더 높일 수 있다. 따라서, 상온 또는 저온에서의 전기전도성이 우수한 전해액으로 할 수 있기 때문에, 상온부터 저온에서의 전지의 부하 특성을 개선할 수 있다.

[0158] (그 밖의 용매)

[0159] 비수 용매로서는, 상기 이외의 그 밖의 용매도 들 수 있다.

[0160] 그 밖의 용매로서는, 구체적으로는, 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드, 메틸-N,N-다이메틸카바메이트 등의 쇄상 카바메이트, N-메틸피롤리돈 등의 환상 아마이드, N,N-다이메틸이미다졸리디논 등의 환상 우레아, 붕산트라이메틸, 붕산트라이에틸, 붕산트라이뷰틸, 붕산트라이옥틸, 붕산트라이메틸실릴 등의 붕소 화합물, 및 하기의 일반식으로 나타내는 폴리에틸렌글라이콜 유도체 등을 들 수 있다.

[0161] $HO(CH_2CH_2O)_aH$

[0162] $HO[CH_2CH(CH_3)O]_bH$

[0163] $CH_3O(CH_2CH_2O)_cH$

[0164] $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_dH$

[0165] $CH_3O(CH_2CH_2O)_eCH_3$

[0166] $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_fCH_3$

[0167] $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_g[CH(CH_3)O]_hCH_3$

[0168] (Ph는 페닐기)

[0169] $CH_3O[CH_2CH(CH_3)O]_iCO[OCH(CH_3)CH_2]_jOCH_3$

[0170] 상기 식 중, a~f는, 5~250의 정수(整數), g~j는 2~249의 정수, $5 \leq g+h \leq 250$, $5 \leq i+j \leq 250$이다.

[0171] (전해질)

[0172] 본 개시의 비수 전해액은, 여러 가지 공지 전해질을 사용할 수 있으며, 통상, 비수 전해액용 전해질로서 사용되고 있는 것이면, 모두 사용할 수 있다.

[0173] 전해질의 구체예로는, $(C_2H_5)_4NPF_6$, $(C_2H_5)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_4NClO_4$, $(C_2H_5)_4NAsF_6$, $(C_2H_5)_4N_2SiF_6$, $(C_2H_5)_4NOSO_2C_kF_{(2k+1)}$(k=1~8의 정수), $(C_2H_5)_4NPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$(n=1~5, k=1~8의 정수) 등의 테트라알킬암모늄염, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, Li_2SiF_6, $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$(k=1~8의 정수), $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$(n=1~5, k=1~8의 정수) 등의 리튬염을 들 수 있다. 또한, 다음 일반식으로 나타내는 리튬염도 사용할 수 있다.

[0174] $LiC(SO_2R^7)(SO_2R^8)(SO_2R^9)$, $LiN(SO_2OR^{10})(SO_2OR^{11})$, $LiN(SO_2R^{12})(SO_2R^{13})$ (여기서, R^7~R^{13}은, 서로 동일하거나 상이해도 되고, 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기이다). 이들 전해질은 단독으로 사용해도 되고, 또한 2종류 이상을 혼합해도 된다.

[0175] 이들 중, 특히 리튬염이 바람직하고, 나아가서는, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiOSO_2C_kF_{(2k+1)}$(k=1~8의 정수), $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiNSO_2[C_kF_{(2k+1)}]_2$(k=1~8의 정수), $LiPF_n[C_kF_{(2k+1)}]_{(6-n)}$(n=1~5, k=1~8의 정수)이 바람직하다.

[0176] 전해질은, 통상은, 비수 전해액 중에 0.1 mol/L~3 mol/L, 바람직하게는 0.5 mol/L~2 mol/L의 농도로 포함되는

것이 바람직하다.

[0177] 본 개시의 비수 전해액에 있어서, 비수 용매로서, γ-뷰티로락톤 등의 환상 카복실산에스터를 병용하는 경우에는, 특히 $LiPF_6$을 함유하는 것이 바람직하다. $LiPF_6$은, 해리도가 높기 때문에, 전해액의 전도도를 높일 수 있고, 또한 음극 상에서의 전해액의 환원 분해 반응을 억제하는 작용이 있다. $LiPF_6$은 단독으로 사용해도 되고, $LiPF_6$과 그 이외의 전해질을 사용해도 된다. 그 이외의 전해질로는, 통상, 비수 전해액용 전해질로서 사용되는 것이면, 모두 사용할 수 있지만, 전술한 리튬염의 구체예 중 $LiPF_6$ 이외의 리튬염이 바람직하다.

[0178] 구체예로는, $LiPF_6$과 $LiBF_4$, $LiPF_6$과 $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]_2$(k=1~8의 정수), $LiPF_6$과 $LiBF_4$와 $LiN[SO_2C_kF_{(2k+1)}]$(k=1~8의 정수) 등이 예시된다.

[0179] 리튬염 중에서 차지하는 $LiPF_6$의 비율은, 바람직하게는 1 질량%~100 질량%, 보다 바람직하게는 10 질량%~100 질량%, 더 바람직하게는 50 질량%~100 질량%이다. 이와 같은 전해질은, 0.1 mol/L~3 mol/L, 바람직하게는 0.5 mol/L~2 mol/L의 농도로 비수 전해액 중에 포함되는 것이 바람직하다.

[0180] 본 개시의 비수 전해액은, 리튬 이차 전지용 비수 전해액으로서 적합할 뿐만 아니라, 일차 전지용 비수 전해액, 전기 화학 캐패시터용 비수 전해액, 전기 이중층 캐패시터, 알루미늄 전해 콘덴서용 전해액으로서도 사용할 수 있다.

[0181] [리튬 이차 전지]

[0182] 본 개시의 리튬 이차 전지는, 양극과, 음극과, 본 개시의 비수 전해액을 포함한다.

[0183] <음극>

[0184] 음극은, 음극 활물질 및 음극 집전체를 포함해도 된다.

[0185] 음극에 있어서의 음극 활물질로는, 금속 리튬, 리튬 함유 합금, 리튬과의 합금화가 가능한 금속 혹은 합금, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 산화물, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 천이 금속 질소화물, 및, 리튬 이온의 도프·탈도프가 가능한 탄소 재료로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종(단독으로 사용해도 되고, 이들 2종 이상을 포함하는 혼합물을 사용해도 된다)을 사용할 수 있다.

[0186] 리튬(또는 리튬이온)과의 합금화가 가능한 금속 혹은 합금으로는, 실리콘, 실리콘 합금, 주석, 주석 합금 등을 들 수 있다. 또한, 티탄산리튬이어도 된다.

[0187] 이들 중에서도 리튬 이온을 도프·탈도프하는 것이 가능한 탄소 재료가 바람직하다. 이와 같은 탄소 재료로는, 카본블랙, 활성탄, 흑연 재료(인조 흑연, 천연 흑연), 비정질 탄소 재료 등을 들 수 있다. 상기 탄소 재료의 형태는, 섬유상, 구상, 포테이토상, 플레이크상 중 어느 형태여도 된다.

[0188] 상기 비정질 탄소 재료로서 구체적으로는, 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하로 소성(燒成)한 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 메소페이즈 피치카본 파이버(MCF) 등이 예시된다.

[0189] 상기 흑연 재료로는, 천연 흑연, 인조 흑연을 들 수 있다. 인조 흑연으로는, 흑연화 MCMB, 흑연화 MCF 등이 사용된다. 또한, 흑연 재료로는, 붕소를 함유하는 것 등도 사용할 수 있다. 또한, 흑연 재료로는, 금, 백금, 은, 구리, 주석 등의 금속으로 피복한 것, 비정질 탄소로 피복한 것, 비정질 탄소와 흑연을 혼합한 것도 사용할 수 있다.

[0190] 이들 탄소 재료는, 1종류로 사용해도 되고, 2종류 이상 혼합하여 사용해도 된다.

[0191] 상기 탄소 재료로는, 특히 X선 해석으로 측정한 (002)면의 면 간격 d(002)가 0.340 nm 이하인 탄소 재료가 바람직하다. 또한, 탄소 재료로는, 진밀도가 1.70 g/㎤ 이상인 흑연 또는 그것에 가까운 성질을 갖는 고결정성 탄소 재료도 바람직하다. 이상과 같은 탄소 재료를 사용하면, 전지의 에너지 밀도를 보다 높게 할 수 있다.

[0192] 음극에 있어서의 음극 집전체의 재질에는 특별히 제한은 없고, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다.

[0193] 음극 집전체의 구체예로는, 구리, 니켈, 스테인리스강, 니켈도금강 등의 금속 재료를 들 수 있다. 그 중에서도, 가공 용이성의 점에서 특히 구리가 바람직하다.

[0194] <양극>

[0195] 양극은, 양극 활물질 및 양극 집전체를 포함해도 된다.

[0196] 양극에 있어서의 양극 활물질로는, MoS_2, TiS_2, MnO_2, V_2O_5 등의 천이 금속 산화물 또는 천이 금속 황화물, $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_XCo_{(1-X)}O_2[0<X<1]$, α-$NaFeO_2$형 결정 구조를 갖는 $Li_{1+\alpha}Me_{1-\alpha}O_2$(Me는, Mn, Ni 및 Co를 포함하는 천이 금속 원소, $1.0\leq(1+\alpha)/(1-\alpha)\leq1.6$), $LiNi_xCo_yMn_zO_2[x+y+z=1,\ 0<x<1,\ 0<y<1,\ 0<z<1]$(예를 들면, $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 등), $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ 등의 리튬과 천이 금속으로 이루어지는 복합 산화물, 폴리아닐린, 폴리싸이오펜, 폴리피롤, 폴리아세틸렌, 폴리아센, 다이머캅토싸이아다이아졸, 폴리아닐린 복합체 등의 도전성 고분자 재료 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 특히 리튬과 천이 금속으로 이루어지는 복합 산화물이 바람직하다. 음극이 리튬 금속 또는 리튬 합금인 경우는, 양극으로서 탄소 재료를 사용할 수도 있다. 또한, 양극으로서, 리튬과 천이 금속의 복합 산화물과 탄소 재료의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0197] 양극 활물질은, 1종류로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 양극 활물질은 도전성이 불충분한 경우에는, 도전성 조제(助劑)와 함께 사용하여 양극을 구성할 수 있다. 도전성 조제로는, 카본블랙, 아모르퍼스위스커, 그래파이트 등의 탄소 재료를 예시할 수 있다.

[0198] 양극에 있어서의 양극 집전체의 재질에는 특별히 제한은 없고, 공지된 것을 임의로 사용할 수 있다.

[0199] 양극 집전체의 구체예로는, 예를 들면, 알루미늄, 알루미늄 합금, 스테인리스강, 니켈, 티탄, 탄탈 등의 금속 재료; 카본크로스, 카본페이퍼 등의 탄소 재료; 등을 들 수 있다.

[0200] <세퍼레이터>

[0201] 본 개시의 리튬 이차 전지는, 음극과 양극 사이에 세퍼레이터를 포함하는 것이 바람직하다.

[0202] 세퍼레이터는, 양극과 음극을 전기적으로 절연하고 또한 리튬 이온을 투과하는 막으로서, 다공성막이나 고분자 전해질이 예시된다.

[0203] 다공성막으로는 미다공성 고분자 필름이 적합하게 사용되며, 재질로서 폴리올레핀, 폴리이미드, 폴리불화바이닐리덴, 폴리에스터 등이 예시된다.

[0204] 특히, 다공성 폴리올레핀이 바람직하며, 구체적으로는 다공성 폴리에틸렌 필름, 다공성 폴리프로필렌 필름, 또는 다공성 폴리에틸렌 필름과 폴리프로필렌 필름의 다층 필름을 예시할 수 있다. 다공성 폴리올레핀 필름 상에는, 열안정성이 우수한 다른 수지가 코팅되어도 된다.

[0205] 고분자 전해질로는, 리튬염을 용해한 고분자나, 전해액으로 팽윤시킨 고분자 등을 들 수 있다.

[0206] 본 개시의 비수 전해액은, 고분자를 팽윤시켜 고분자 전해질을 얻을 목적으로 사용해도 된다.

[0207] <전지의 구성>

[0208] 본 개시의 리튬 이차 전지는, 여러가지 공지된 형상을 취할 수 있으며, 원통형, 코인형, 각형, 라미네이트형, 필름형 그 밖에 임의의 형상으로 형성할 수 있다. 그러나, 전지의 기본 구조는, 형상에 상관없이 동일하며, 목적에 따라 설계 변경을 실시할 수 있다.

[0209] 본 개시의 리튬 이차 전지의 예로서, 라미네이트형 전지를 들 수 있다.

[0210] 도 1은, 본 개시의 리튬 이차 전지의 일례인 라미네이트형 전지의 일례를 나타내는 개략 사시도이며, 도 2는, 도 1에 나타내는 라미네이트형 전지에 수용되는 적층형 전극체의 두께 방향의 개략 단면도이다.

[0211] 도 1에 나타내는 라미네이트형 전지는, 내부에 비수 전해액(도 1 중에서는 도시 없음) 및 적층형 전극체(도 1 중에서는 도시 없음)가 수납되고, 또한, 주연부(周緣部)가 봉지됨으로써 내부가 밀폐된 라미네이트 외장체(1)를 구비한다. 라미네이트 외장체(1)로서는, 예를 들어 알루미늄제의 라미네이트 외장체가 사용된다.

[0212] 라미네이트 외장체(1)에 수용되는 적층형 전극체는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 양극판(5)과 음극판(6)이 세퍼레이터(7)를 통하여 교대로 적층되어 이루어지는 적층체와, 이 적층체의 주위를 둘러싸는 세퍼레이터(8)를 구비한다. 양극판(5), 음극판(6), 세퍼레이터(7), 및 세퍼레이터(8)에는, 본 개시의 비수 전해액이 함침되어 있다.

[0213] 상기 적층형 전극체에 있어서의 복수의 양극판(5)은, 모두 양극 탭을 통하여 양극 단자(2)와 전기적으로 접속되어 있으며(도시 없음), 이 양극 단자(2)의 일부가 상기 라미네이트 외장체(1)의 주단부(周端部)에서 외측으로

돌출되어 있다(도 1). 라미네이트 외장체(1)의 주단부에 있어서 양극 단자(2)가 돌출하는 부분은, 절연 시일(4)에 의해 시일되어 있다.

[0214] 동일하게, 상기 적층형 전극체에 있어서의 복수의 음극판(6)은, 모두 음극 탭을 통하여 음극 단자(3)와 전기적으로 접속되어 있으며(도시 없음), 이 음극 단자(3)의 일부가 상기 라미네이트 외장체(1)의 주단부에서 외측으로 돌출되어 있다(도 1). 라미네이트 외장체(1)의 주단부에 있어서 음극 단자(3)가 돌출하는 부분은, 절연 시일(4)에 의해 시일되어 있다.

[0215] 또한, 상기 일례에 관련되는 라미네이트형 전지에서는, 양극판(5)의 수가 5매, 음극판(6)의 수가 6매로 되어 있으며, 양극판(5)과 음극판(6)이 세퍼레이터(7)를 통하여, 양측의 최외층이 모두 음극판(6)이 되는 배치로 적층되어 있다. 그러나, 라미네이트형 전지에 있어서의, 양극판의 수, 음극판의 수, 및 배치에 관하여는, 이 일례에는 한정되지 않고, 여러 가지의 변경이 이루어져도 되는 것은 말할 필요도 없다.

[0216] 본 개시의 리튬 이차 전지의 다른 일례로서, 코인형 전지도 들 수 있다.

[0217] 도 3은, 본 개시의 리튬 이차 전지의 다른 일례인 코인형 전지의 일례를 나타내는 개략 사시도이다.

[0218] 도 3에 나타내는 코인형 전지에서는, 원반상 음극(12), 비수 전해액을 주입한 세퍼레이터(15), 원반상 양극(11), 필요에 따라, 스테인리스, 또는 알루미늄 등의 스페이서판(17, 18)이, 이 순서로 적층된 상태에서, 양극캔(13) (이하, "전지 캔"이라고도 한다)과 봉구판(14) (이하, "전지캔 뚜껑"이라고도 한다)의 사이에 수납된다. 양극캔(13)과 봉구판(14)은 개스킷(16)을 통하여 코킹 밀봉된다.

[0219] 이 일례에서는, 세퍼레이터(15)에 주입되는 비수 전해액으로서, 본 개시의 비수 전해액을 사용한다.

[0220] 또한, 본 개시의 리튬 이차 전지는, 음극과, 양극과, 상기 본 개시의 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지(충방전 전의 리튬 이차 전지)를, 충방전시켜서 얻어진 리튬 이차 전지여도 된다.

[0221] 즉, 본 개시의 리튬 이차 전지는, 우선, 음극과, 양극과, 상기 본 개시의 비수 전해액을 포함하는 충방전 전의 리튬 이차 전지를 제작하고, 이어서, 이 충방전 전의 리튬 이차 전지를 1회 이상 충방전시킴으로써 제작된 리튬 이차 전지(충방전된 리튬 이차 전지)여도 된다.

[0222] 본 개시의 리튬 이차 전지의 용도는 특별히 한정되지 않고, 여러가지 공지 용도로 사용할 수 있다. 예를 들면, 노트형 PC, 모바일 PC, 휴대전화, 헤드폰 스테레오, 비디오 무비, 액정 TV, 핸디 클리너, 전자 수첩, 전자식 탁상 계산기, 라디오, 백업 전원 용도, 모터, 자동차, 전기 자동차, 바이크, 전동 바이크, 자전거, 전동 자전거, 조명 기구, 게임기, 시계, 전동 공구, 카메라 등, 소형 휴대기기, 대형 기기를 불문하고 널리 이용 가능한 것이다.

[0223] **실시예**

[0224] 이하, 본 개시의 실시예를 나타내지만, 본 개시는 이하의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0225] 또한, 이하의 실시예에 있어서, "첨가량"은, 최종적으로 얻어지는 비수 전해액 중에 있어서의 함유량(즉, 최종적으로 얻어지는 비수 전해액 전량에 대한 양)을 나타낸다.

[0226] 또한, "wt%"는, 질량%를 의미한다.

[0227] [실시예 1]

[0228] 이하의 순서로, 도 3에 나타내는 구성을 갖는 코인형 리튬 이차 전지(이하, "코인형 전지"라고도 한다)를 제작했다.

[0229] <음극의 제작>

[0230] 천연 흑연계 흑연 97 질량부, 카복시메틸셀룰로오스(1 질량부) 및 SBR 라텍스(2질량부)를 수용매로 혼련하여 페이스트상의 음극 합제(合劑) 슬러리를 조제했다.

[0231] 다음으로, 이 음극 합제 슬러리를 두께 18 μm인 띠상 구리박제의 음극 집전체에 도포하여 건조시킨 후에, 롤프레스로 압축하여 음극 집전체와 음극 활물질층으로 이루어지는 시트상의 음극을 얻었다. 이 때의 음극 활물질층의 도포 밀도는 10 mg/㎠이며, 충전 밀도는 1.5 g/ml였다.

[0232] <양극의 제작>

[0233] $LiCoO_2$(90 질량부), 아세틸렌블랙(5 질량부) 및 폴리불화바이닐리덴(5 질량부)를, N-메틸피롤리디논을 용매로 하여 혼련하여 페이스트상의 양극 합제 슬러리를 조제했다.

[0234] 다음으로, 이 양극 합제 슬러리를, 두께 20 ㎛인 띠상 알루미늄박의 양극 집전체에 도포하여 건조시킨 후에, 롤 프레스로 압축하여 양극 집전체와 양극 활물질로 이루어지는 시트상의 양극을 얻었다. 이 때의 양극 활물질층의 도포 밀도는 30 mg/㎠이며, 충전 밀도는 2.5 g/ml였다.

[0235] <비수 전해액의 조제>

[0236] 비수 용매로서, 에틸렌카보네이트(EC)와 다이메틸카보네이트(DMC)와 메틸에틸카보네이트(EMC)를 각각 34:33:33(질량비)의 비율로 혼합하여, 혼합 용매를 얻었다.

[0237] 얻어진 혼합 용매 중에, 전해질인 $LiPF_6$을, 최종적으로 조제되는 비수 전해액 중에 있어서의 전해질 농도가 1 몰/리터가 되도록 용해시켰다.

[0238] 얻어진 용액에 대해서, 첨가제 A로서, 사붕산리튬(즉, 식 (1) 중, n이 2이며, 2개의 M^+가 모두 Li^+ 이온인 화합물)을, 최종적으로 조제되는 비수 전해액 전질량에 대한 함유량이 0.1 질량%가 되도록 첨가하고(즉, 첨가량 0.1 질량%로 첨가하고), 첨가제 B로서, 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인) (이하 "환상 황산에스터(1)"이라고도 한다)을, 최종적으로 조제되는 비수 전해액 전질량에 대한 함유량이 0.5 질량%가 되도록 첨가하여(즉, 첨가량 0.5 질량%로 첨가하여), 비수 전해액을 얻었다.

[0239] <코인형 전지의 제작>

[0240] 상술한 음극을 직경 14 ㎜로, 상술한 양극을 직경 13 ㎜로, 각각 원반상으로 타발(打抜)하여, 코인상의 음극 및 코인상의 양극을 각각 얻었다. 또한, 두께 20 ㎛인 미다공성 폴리에틸렌 필름을 직경 17 ㎜의 원반상으로 타발하여, 세퍼레이터를 얻었다.

[0241] 얻어진 코인상의 음극, 세퍼레이터, 및 코인상의 양극을, 이 순서로 스테인리스제의 전지캔(2032 사이즈) 내에 적층하고, 이어서, 이 전지캔 내에 비수 전해액 20 ㎕를 주입하여, 세퍼레이터와 양극과 음극에 함침시켰다.

[0242] 다음으로, 양극 상에 알루미늄제의 판(두께 1.2 ㎜, 직경 16 ㎜) 및 스프링을 올리고, 폴리프로필렌제의 개스킷을 매개로 해서, 전지캔 뚜껑을 코킹함으로써 전지를 밀봉했다.

[0243] 이상에 의해, 직경 20 ㎜, 높이 3.2 ㎜인 도 3에서 나타내는 구성을 갖는 코인형 전지(즉, 코인형 리튬 이차 전지)를 얻었다.

[0244] <평가>

[0245] 얻어진 코인형 전지에 관하여, 이하의 평가를 실시했다.

[0246] (초기 전지 저항(25℃))

[0247] 상기에서 얻어진 코인형 전지에 대해, 정전압 4.2V로 충방전을 3회 반복한 후, 정전압 3.9V까지 충전했다. 충전 후의 코인형 전지를 항온조 내에서 25℃로 보온하고, 25℃에 있어서 0.2 mA 정전류로 방전하고, 방전 개시부터 10초간에 있어서의 전위 저하를 측정함으로써, 코인형 전지의 25℃에서의 직류 저항[Ω]을 측정했다. 얻어진 값을, 초기 전지 저항(25℃)으로 했다.

[0248] 후술하는 비교예 1의 코인형 전지에 관하여도 동일하게, 초기 전지 저항(25℃)을 측정했다.

[0249] 표 1에, 실시예 1의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 1의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

[0250] (초기 전지 저항 (-20℃))

[0251] 상기에서 얻어진 코인형 전지에 대해, 정전압 4.2V로 충방전을 3회 반복한 후, 정전압 3.9V까지 충전했다. 충전 후의 코인형 전지를 항온조 내에서 -20℃로 보온하고, -20℃에 있어서 0.2 mA 정전류로 방전하고, 방전 개시부터 10초간에 있어서의 전위 저하를 측정함으로써, 코인형 전지의 -20℃에서의 직류 저항[Ω]을 측정했다. 얻어진 값을, 초기 전지 저항(-20℃)으로 했다.

[0252] 후술하는 비교예 1의 코인형 전지에 관하여도 동일하게, 초기 전지 저항(-20℃)을 측정했다.

[0253] 표 1에, 실시예 1의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 1의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

[0254] 표 1~3 중, 환상 황산에스터(1)은, 환상 황산에스터 화합물로서의, 4,4'-비스(2,2-다이옥소-1,3,2-다이옥사싸이올레인)을 나타낸다.

[0255] 표 1~9에는, 각 첨가제의 환원 분해 전위를 병기했다.

[0256] [비교예 1]

[0257] 첨가제 A를 사용하지 않은 것 이외는 실시예 1과 동일한 조작을 실시했다.

[0258] 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0259]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 A			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 1	없음	-	-	환상 황산에스터 (1)	1.2	0.5	100	100
실시예 1	사붕산리튬	2.1	0.1	환상 황산에스터 (1)	1.2	0.5	83	72

[0260] 표 1에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 1에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 1과 비교하여, 초기 전지 저항이 감소되어 있었다.

[0261] [실시예 2 및 비교예 2]

[0262] 첨가제 B의 첨가량을 표 2에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0263] 표 2에, 실시예 2의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 2의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 2의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 2의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

표 2

[0264]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 2	없음	-	-	환상 황산에스터 (1)	1.2	1.0	100	100
실시예 2	사붕산리튬	2.1	0.1	환상 황산에스터 (1)	1.2	1.0	86	68

[0265] 표 2에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 2에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 2와 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0266] [실시예 3 및 비교예 3]

[0267] 첨가제 B의 종류 및 첨가량을 표 3에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0268] 표 3에, 실시예 3의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 3의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 3의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 3의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상

대치로서 나타낸다.

[0269] 표 3, 표 5, 표 8, 및 표 9 중, VC는, 탄소-탄소 불포화 결합을 갖는 카보네이트 화합물로서의, 바이닐렌카보네이트를 나타낸다.

표 3

[0270]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 3	없음	-	-	환상 황산에스터 (1)	1.2	0.5	100	100
				VC	1.1	0.2		
실시예 3	사붕산리튬	2.1	0.1	환상 황산에스터 (1)	1.2	0.5	100	69
				VC	1.1	0.2		

[0271] 표 3에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 3에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 3과 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0272] [실시예 4 및 비교예 4]

[0273] 첨가제 B의 종류 및 첨가량을 표 4에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0274] 표 4에, 실시예 4의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 4의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 4의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 4의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

[0275] 표 4 중, TMSP는, 인산에스터 화합물로서의, 인산트리스트라이메틸실릴을 나타낸다.

표 4

[0276]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 4	없음	-	-	TMSP	0.9	0.2	100	100
실시예 4	사붕산리튬	2.1	0.1	TMSP	0.9	0.2	93	94

[0277] 표 4에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 4에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 4와 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0278] [실시예 5 및 비교예 5]

[0279] 첨가제 B의 종류를 표 5에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0280] 표 5에, 실시예 5의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 5의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 5의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 5의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

표 5

[0281]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 5	없음	-	-	VC	1.1	0.5	100	100
실시예 5	사붕산리튬	2.1	0.1	VC	1.1	0.5	91	83

[0282] 표 5에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 5에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 5와 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0283] [실시예 6 및 비교예 6]

[0284] 첨가제 B의 종류를 표 6에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0285] 표 6에, 실시예 6의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 6의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 6의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 6의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

[0286] 표 6 중, LiDFP는, 인산에스터 화합물로서의 다이플루오로인산리튬을 나타낸다.

표 6

[0287]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 6	없음	-	-	LiDFP	1.1	0.5	100	100
실시예 6	사붕산리튬	2.1	0.1	LiDFP	1.1	0.5	100	87

[0288] 표 6에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 6에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 6과 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0289] [실시예 7 및 비교예 7]

[0290] 첨가제 B의 종류 및 첨가량을 표 7에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0291] 표 7에, 실시예 7의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 7의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 7의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 7의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

[0292] 표 7 중, LiBOB는, 옥살라토 화합물로서의, 비스(옥살라토)붕산리튬을 나타낸다.

표 7

[0293]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 7	없음	-	-	LiBOB	1.8	1.0	100	100
실시예 7	사붕산리튬	2.1	0.1	LiBOB	1.8	1.0	95	85

[0294] 표 7에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 7에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 7과 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0295] [실시예 8 및 비교예 8]

[0296] 첨가제 B의 종류 및 첨가량을 표 8에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1 및 비교예 1의 각각과 동일한 평가를 실시했다.

[0297] 표 8에, 실시예 8의 초기 전지 저항(25℃)을, 비교예 8의 초기 전지 저항(25℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타내고, 실시예 8의 초기 전지 저항(-20℃)을, 비교예 8의 초기 전지 저항(-20℃)을 100으로 한 경우의 상대치로서 나타낸다.

[0298] 표 8 중, PRS는, 설톤 화합물로서의, 1,3-프로펜설톤을 나타낸다.

표 8

[0299]

	비수 전해액 중의 첨가제						초기 전지 저항(상대치)	
	첨가제 A			첨가제 B			25℃	-20℃
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)		
비교예 8	없음	-	-	PRS	1.4	0.5	100	100
				VC	1.1	0.2		
실시예 8	사붕산리튬	2.1	0.5	PRS	1.4	0.5	85	69
				VC	1.1	0.2		

[0300] 표 8에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 8에서는, 첨가제 A를 함유하지 않고 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 비교예 8과 비교하여, 초기 전지 저항이 저감되어 있었다.

[0301] [보존에 의한 저항 상승의 평가]

[0302] 실시예 1~8에 관하여, 이하와 같이 하여, 전지 저항(-20℃) 상승률[보존 후/초기]를 측정했다.

[0303] 우선, 전술한 방법에 의해, 초기 전지 저항(-20℃)을 측정했다.

[0304] 다음으로, 초기 전지 저항(-20℃)을 측정한 코인형 전지를 정전압 4.2V로 충전하고, 충전한 코인형 전지를, 80℃의 항온조 내에서 2일간 보존했다.

[0305] 상기 2일간의 보존 후의 코인형 전지를 정전압 3.9V로 설정하고, 초기 전지 저항(-20℃)과 동일한 방법에 의해, 코인형 전지의 -20℃에서의 직류 저항[Ω]을 측정했다. 얻어진 값을, 보존 후의 전지 저항(-20℃)으로 했다.

[0306] 각 실시예의 코인형 전지에 관하여, 보존 후의 전지 저항(-20℃)을 초기 전지 저항(-20℃)으로 나눔으로써, 전지 저항(-20℃) 상승률[보존 후/초기]를 구했다.

[0307] 이상의 결과를 표 9에 나타낸다.

[0308] [참고예]

[0309] 첨가제 B를 사용하지 않은 것 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 코인형 전지를 제작하고, 실시예 1과 동일하게 하여, 전지 저항(-20℃) 상승률[보존 후/초기]를 구했다.

[0310] 결과를 표 9에 나타낸다.

표 9

[0311]

	비수 전해액 중의 첨가제						전지 저항 (-20℃) 상승률 [보존 후/초기]
	첨가제 A			첨가제 B			
	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	종류	환원 분해 전위 (V)	첨가량 (wt%)	
참고예	사붕산리튬	2.1	0.1	없음	-	-	1.23
실시예 1	사붕산리튬	2.1	0.1	환상 황산에스터 (1)	1.2	0.5	1.14
실시예 2	사붕산리튬	2.1	0.1	환상 황산에스터 (1)	1.2	1.0	1.16
실시예 3	사붕산리튬	2.1	0.1	환상 황산에스터 (1)	1.2	0.5	0.96
				VC	1.1	0.2	
실시예 4	사붕산리튬	2.1	0.1	TMSP	0.9	0.2	1.21
실시예 5	사붕산리튬	2.1	0.1	VC	1.1	0.5	0.87
실시예 6	사붕산리튬	2.1	0.1	LiDFP	1.1	0.5	1.13
실시예 7	사붕산리튬	2.1	0.1	LiBOB	1.8	1.0	0.31
실시예 8	사붕산리튬	2.1	0.5	PRS	1.4	0.5	0.62
				VC	1.1	0.2	

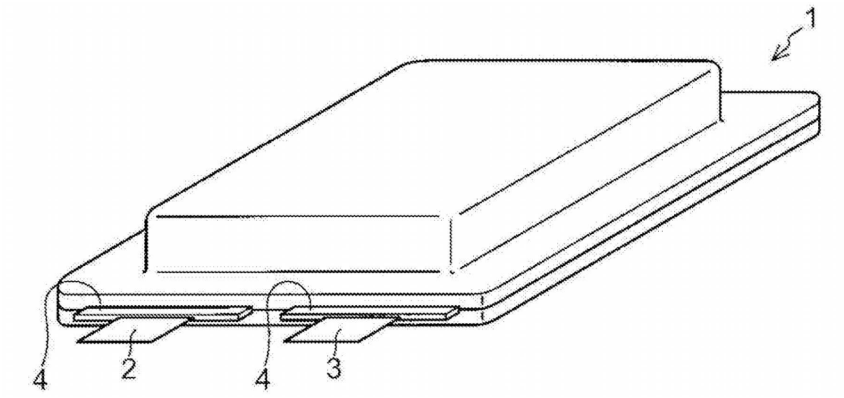
[0312] 표 9에 나타내는 바와 같이, 첨가제 A와 첨가제 B를 함유하는 비수 전해액을 사용한 실시예 1~8에서는, 첨가제 B를 함유하지 않고 첨가제 A를 함유하는 비수 전해액을 사용한 참고예와 비교하여, 전지 저항(-20℃) 상승률[보존 후/초기]가 저감되어 있었다(즉, 보존에 의한 전지 저항 상승이 억제되어 있었다).

[0313] 2017년 8월 24일에 출원된 일본국 특허출원 2017-161287의 개시는 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 원용된다.

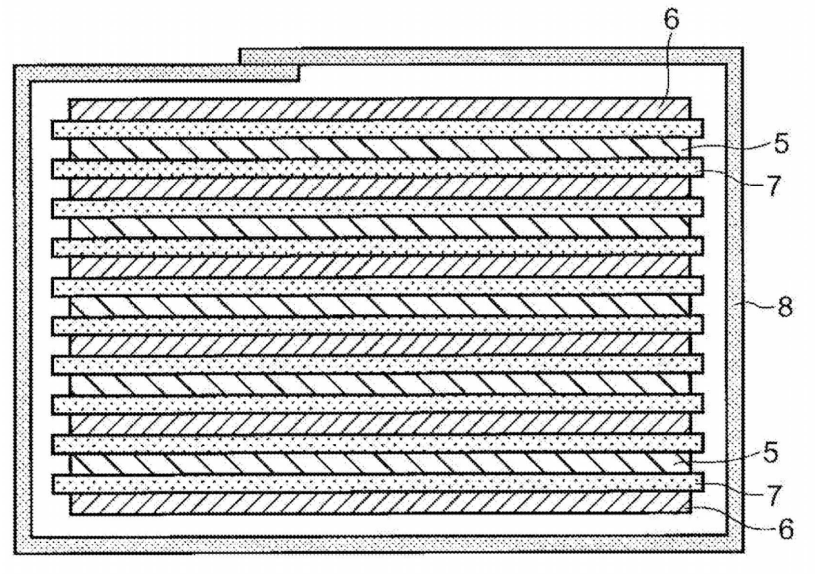
[0314] 본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허출원, 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허출원, 및 기술 규격이 참조에 의해 원용되는 것이 구체적이고 또한 개별적으로 기재된 경우와 동일한 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 원용된다.

도면

도면1



도면2



도면3

